

보론 분말의 결정화에 대한 열처리 영향과 MgB₂ 초전도체의 임계전류밀도 특성

유병윤 · 김찬중 · 박순동 · 전병혁[†]
한국원자력연구원 중성자응용기술부

Effect of Heat-Treatment on the Crystallization of B Powder and Critical Current Density Property of MgB₂ Superconductor

Byung Youn You, Chan-Joong Kim, Soon-Dong Park and Byung-Hyuk Jun[†]

Neutron Utilization Technology Division, Korea Atomic Energy Research Institute,
989-111 Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Korea

(2014년 5월 30일 접수: 2014년 7월 30일 최종수정: 2014년 7월 31일 채택)

Abstract The crystallization effects of boron (B) powder on the phase, full width at half maximum (FWHM) values, and critical properties were investigated for *in-situ* reacted MgB₂ bulk superconductors. The semi-crystalline B powder was heat-treated at different temperatures of 1000, 1300 and 1500 °C for 5 hours in an Ar atmosphere. Then, using as-received and heat-treated B powders, the MgB₂ samples were prepared at 600 °C for 40 hours in an Ar atmosphere. As the heat-treatment temperature of the B powder increased, both the particle size of the B powder and crystalline phase increased. In the case of MgB₂ samples using B powders heat-treated at above 1300 °C, unreacted magnesium (Mg) and B remained due to the improved crystallinity of the B powder. As the heat-treatment temperature of B powder increased, the critical current density of MgB₂ decreased continuously due to the reduction of grain boundary density and superconducting volume caused by unreacted Mg and B.

Key words MgB₂ superconductor, B powder, heat-treatment, crystallization, critical current density.

1. 서 론

2001년 일본의 Akimitsu 연구그룹에 의해 발견된 MgB₂ 초전도체는 초전도 전이온도가(T_c) 39 K로¹⁾ 기존의 NbTi, Nb₃Sn등과 같은 금속간 화합물 초전도체에 비해 높아 고가의 액체헬륨을 냉매로 사용하지 않고 20 K 근처에서 냉각기로 운영되는 초전도 응용기에 적용될 수 있다.²⁻⁵⁾ 또한 고온 초전도체에 비해 결맞음 길이(coherence length)가 길고 전류 이방성이 심하지 않는 장점을 가지고 있다.⁶⁾ MgB₂ 초전도체는 결정립계에 weak links가 없고, 플럭스 피닝 센터(flux pinning center)로 작용하는 결정립계의 밀도를 높일 경우 임계 전류 특성을 향상시킬 수 있다.⁷⁾ 따라서 MgB₂의 결정립 크기를 제어했을 경우 초

전도성에 크게 영향을 줄 수 있다.

붕소(B)보다 마그네슘(Mg)의 낮은 용융점(650 °C)으로 인하여 MgB₂ 형성은 650 °C 또는 그 온도 이상에서는 액상인 Mg의 빠른 이동으로 MgB₂ 상 생성 반응이 일어나며 결정립 크기는 초기 B의 입자 크기에 의존한다.⁸⁾ 한편 열처리 온도가 600 °C의 저온에서는 Mg과 B 모두 고상 상태 확산에 의하여 MgB₂ 상이 형성되는데, 이때 결정성장은 액상-고상 반응보다 느리게 일어나게 되고 MgB₂의 결정립 크기가 작게 형성되어 상대적으로 높은 임계전류밀도를 보이게 된다.⁹⁾ 또한 초기 반결정질의 B 분말을 밀링하여 비정질로 만들게 되면 MgB₂의 반응성이 높아지고 결정립 크기가 작아져 임계전류밀도를 향상시킬 수 있다고 보고되었다.¹⁰⁾

[†]Corresponding author

E-Mail : bhjun@kaeri.re.kr (B.-H. Jun, KAERI)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

본 연구에서는 초기 B 원료 분말의 결정화가 MgB_2 상 형성 및 초전도 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 1000 °C 이상의 다양한 온도에서 열처리 후 B 분말의 상 및 결정성의 변화를 살펴보았고, 열처리 된 B 분말을 사용하여 600 °C 저온에서 MgB_2 초전도체를 제조하여 결정성, 결정립 크기, 임계온도, 임계전류밀도의 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

초기 분말로 Mg(순도 99%, 입도 4~10 μm , Tangshan Weihao Magnesium Powder Co. Ltd., China) 결정 분말과 B(순도 95~97%, 입도 1 μm 이하, Tangshan Weihao Powder Co. Ltd., China) 반결정질 분말을 사용하여 *in-situ* 반응으로 MgB_2 펠렛을 제조하였다. B 분말의 결정화를 위하여 초기 B 원료 분말은 직경 15 mm, 두께 20 mm의 펠렛으로 제조되어 산화방지용 Ti 튜브에 밀봉된 후 1000 °C에서 1500 °C까지 온도를 변화시켜가며 고순도 Ar(99.999%) 분위기 하에서 5 시간 동안 열처리되었다. 이후 B 펠렛을 미세 분말로 분쇄한 후 Mg:B = 1:2의 비율로 혼합한 뒤 30분간 핸드믹싱 하였다. 혼합된 MgB_2 분말은 직경 15 mm, 두께 12 mm의 펠렛으로 만들어 Ti 튜브에 밀봉된 후 600 °C에서 40 시간 동안 고순도 Ar분위기 하에서 열처리되었다. 이때 승온 속도는 300 °C/h이었다.

B 분말의 결정화 정도와 합성된 MgB_2 의 상 분석 및 결정구조 분석은 Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 타겟을 사용하는 X-ray diffraction(XRD, Rigaku)으로 측정되었다. B 분말은 2 θ 가 10~70°, 그리고 MgB_2 분말은 20~80° 범위에서 0.02° 간격으로 측정되었다. 분말의 입자 크기를 확인하고자 field emission-scanning electron microscope(FE-SEM)을 사용하였다. 초전도 특성 측정은 magnetic property measurement system(MPMS, Quantum Design)을 이용하였다. 초전도 임계온도 측정은 20 G의 외부자기장에서 20~40 K범위에서 측정되었고, 0~7 T의 자기장하에서 5 K와 20 K의 온도에서 자화율이 측정되었으며, Bean's critical model을 이용하여 임계전류밀도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 as-received B 분말과 B 분말을 1000 °C, 1300 °C, 1500 °C 온도로 각각 열처리 했을 때의 XRD 결과이다. As-received B 분말은 반결정질 형태의 회절 피크들이 관찰되었다. 1000 °C 온도에서 열처리 된 B 분말에서는 피크들의 세기가 소폭 증가함을 보일 뿐 as-received 분말과 큰 차이를 보이지 않았다. 하지만 1300 °C

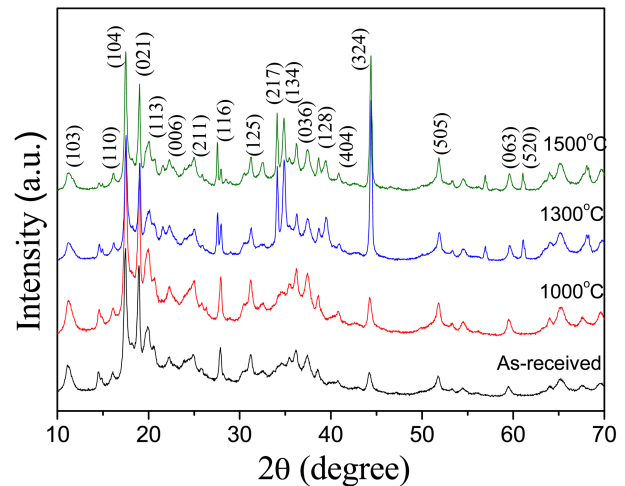


Fig. 1. XRD patterns for as-received B powder and B powders heat-treated at various temperatures.

Table 1. FWHM value and crystallite size of B powders heat-treated at different temperatures.

Temperature(°C)	(021) FWHM(°)	(324) FWHM(°)	Crystallite Size(nm)
As-received	0.282	0.470	11.3
1000	0.262	0.448	11.7
1300	0.243	0.221	12.1
1500	0.222	0.222	15.1

이상의 온도에서 열처리 된 B 분말에서는 35°, 44° 근방의 B 피크들의 세기가 강해지고, 결정질의 회절 피크가 나타났다. Table 1은 as-received 및 열처리된 B 분말의 피크 중 19°와 44°에서 나타나는 (021) 피크와 (324) 피크의 반가폭(full-width at half-maximum, FWHM)과 결정립 크기를 각각 측정, 계산한 결과이다. (021) 피크의 반가폭은 열처리 온도가 높아질수록 0.282°, 0.262°, 0.243°, 0.222°로 감소하였고, (324) 피크에서도 (021) 피크와 비슷한 경향으로 반가폭이 작아졌다. Williamson-Hall 법으로¹¹⁾ 계산된 결정립의 크기는 열처리 온도가 높아질수록 증가하였다. 높은 온도에서 B 분말을 열처리할 경우 반결정질 구조에서 결정질 구조로 바뀌면서 결정립 크기가 증가하게 되고, 결정성도 향상됨을 알 수 있다.

Fig. 2는 as-received B 분말과 1000 °C, 1300 °C, 1500 °C에서 열처리 된 B 분말의 FE-SEM 이미지이다. As-received B 분말은 평균적으로 1 μm 이하의 크기이며 입자들이 뭉쳐져서 덩어리 형태로 되어있다. 열처리 온도가 증가함에 따라 전반적으로 B 입자의 형태가 커지는 것이 관찰되었으며, 이는 앞서 계산된 결정립 크기의 증가와 일치한다.

Fig. 3은 as-received B 분말과 온도별로 열처리된 B

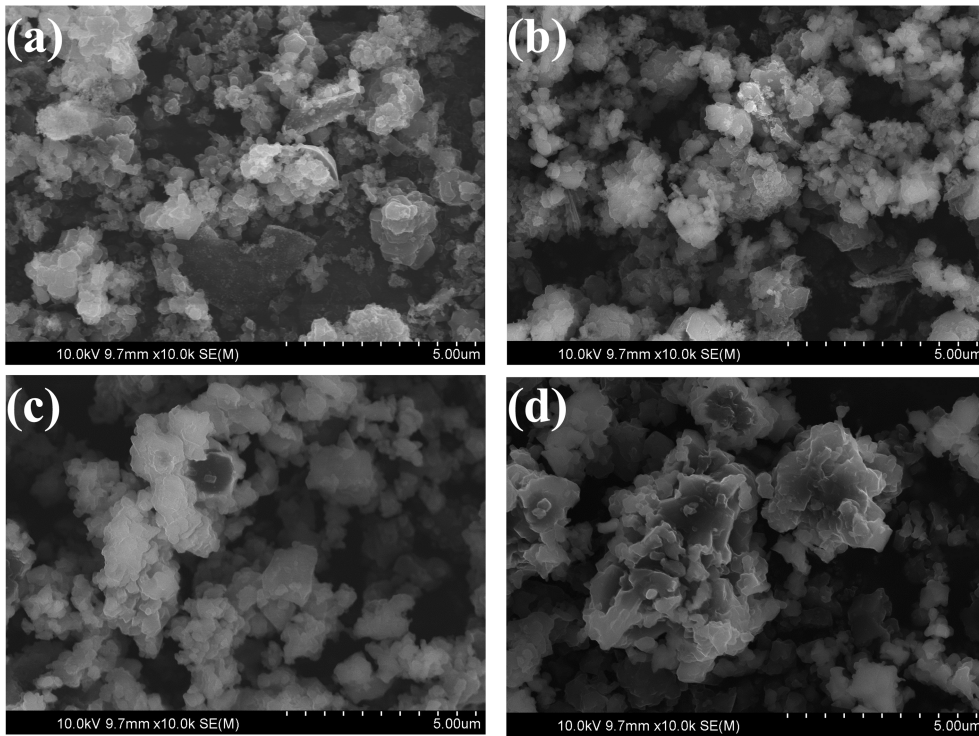


Fig. 2. SEM images of B powders heat-treated at various temperatures. (a) as-received (b) 1000 °C, (c) 1300 °C, and (d) 1500 °C.

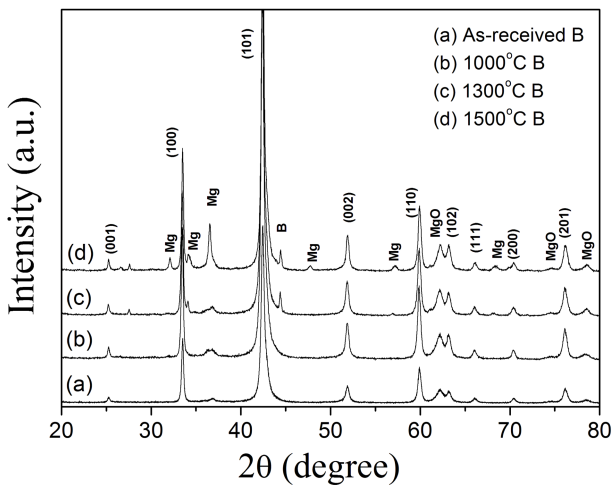


Fig. 3. XRD patterns for MgB₂ samples prepared at 600 °C for 40 h using B powders heat-treated at different temperatures.

분말을 이용하여 600 °C에서 40 시간 열처리를 통하여 제조된 MgB₂의 XRD 결과이다. 모든 시편에서 MgB₂ 상이 잘 형성되어 있음을 확인할 수 있었고 MgO 이차상이 같이 관찰되었다. MgO 상은 MgB₂ 열처리 시 B 분말에 존재하는 B₂O₃가 Mg와 반응한 결과로 볼 수 있다. B의 열처리 온도가 1300 °C 이상인 MgB₂ 시편에서는 반응하지 않고 잔류하는 Mg과 B가 관찰되었다. B 분말을 높은 온도에서 열처리하게 되면 입자 크기가 커지고 결정성이 향상되면서 Mg과의 반응성은 상대적으로

Table 2. FWHM value and crystallite size of the MgB₂ bulks heat-treated at 600 °C for 40 h using B powders heat-treated at different temperatures.

Sample	(110) FWHM(°)	(002) FWHM(°)	Crystallite size(nm)
As-received B	0.430	0.386	19.0
1000 °C B	0.362	0.345	28.1
1300 °C B	0.299	0.332	28.5
1500 °C B	0.340	0.284	45.6

떨어지게 되어 XRD 결과에서와 같이 반응하지 못한 Mg과 B 등이 잔류하게 된다. Table 2는 MgB₂의 피크의 반가폭을 이용하여 Williamson-Hall 분석법으로 계산된 MgB₂ 결정립 크기를 나타내었다. B 분말의 열처리 온도가 높을수록 MgB₂ 피크의 반가폭이 감소하는 경향을 보인 반면, 계산된 결정립 크기는 증가하는 경향을 보였다. 이는 열처리된 B 분말의 입자 크기가 커짐에 따라 합성된 MgB₂의 결정립의 크기도 증가된 것으로 사료된다.

한편 B 분말의 열처리 온도에 따른 MgB₂의 임계온도 결과는, B 분말의 열처리 온도와 상관없이 모든 시편에서 임계온도($T_{c, onset}$)는 36.5 K로 나타났다. 이는 MgB₂ 내에 반응하지 못한 Mg, B 등이 잔류하여도 T_c 에 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 as-received B 분말과 열처리된 B 분말을 갖고 제조된 MgB₂의 자기장-임계전류밀도 결과이다. 자기

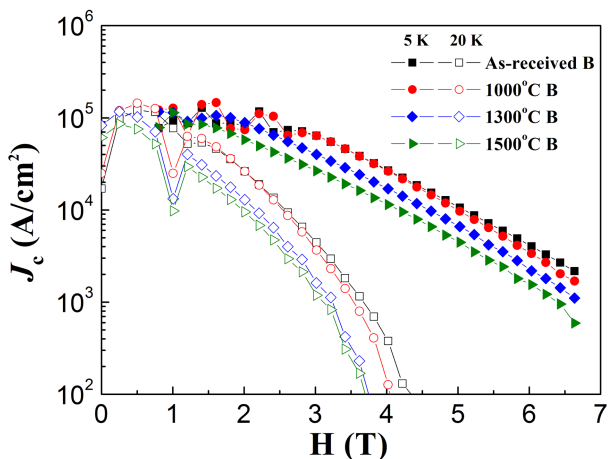


Fig. 4. Magnetic field dependence of J_c for the MgB_2 bulks heat-treated at 600 °C for 40 h using B powders heat-treated at different temperatures.

장에 따른 임계전류밀도 값은 as-received B 분말을 사용한 MgB_2 시편이 가장 우수하였고 B 분말의 열처리 온도가 높아질수록 J_c 가 낮아지는 결과를 보였다. 한 예로 5 K, 5 T의 경우, as-received B 분말과 1000 °C, 1300 °C, 1500 °C에서 열처리된 B 분말을 사용한 MgB_2 시편들에서 각각 10892, 9971, 6788, 4556 A/cm²의 J_c 값을 나타냈다. 20 K의 경우에서도 5 K에서와 비슷한 경향을 보여주었다. 즉, B 분말의 열처리 온도가 높을수록 자기장-임계전류밀도 특성이 저하되는 결과를 얻었는데, 이는 결정성 향상으로 인한 flux pinning center로 작용하는 결정립계 밀도가 감소되었기 때문이고 또한 앞선 XRD 결과에서 보듯이 높은 온도에서 B 분말을 열처리 한 시편에서는 반응하지 않은 잔류 Mg과 B으로 인하여 초전도 분율이 감소했기 때문이다.

4. 결 론

본 연구에서는 B 분말의 결정화 정도를 다르게 하기 위하여 B 분말을 1000 °C, 1300 °C, 1500 °C로 열처리 하였고, 열처리 된 B 분말로 MgB_2 를 제조하여 상분석, 결정성 그리고 초전도 특성을 연구하였다. B 분말의 열처리 온도가 증가할수록 B 분말의 XRD 피크의 세기가 증가하였고, 특히 1300 °C 이상의 온도에서는 결정질의 회절피크가 나타났다. 이로부터 B 분말이 열처리를 통하여

결정성이 향상되고 결정립 크기가 증가하는 것을 알 수 있었다. 1300 °C 이상에서 열처리된 B 분말을 사용하여 제조된 MgB_2 시편들의 경우, 반응하지 않고 잔류하는 Mg과 B이 있음을 확인하였다. B 분말의 열처리 온도가 높을수록 자기장-임계전류밀도 특성은 저하되었는데 이는 결정성 향상으로 결정립계 밀도의 감소와 미반응된 Mg과 B으로 인하여 초전도 분율이 감소했기 때문이다.

감사의 글

이 논문은 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(NRF-2013M2A8A1035822).

References

1. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zentitani, and J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001).
2. R. Musenich, P. Fabbriatore, C. Fanciulli, C. Ferdeghini, and G. Grasso, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **14**, 365 (2004).
3. M. Takahashi, K. Tanaka, M. Okada, H. Kitaguchi, and H. Kumakura, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **16**, 1431 (2006).
4. R. Musenich, P. Fabbriatore, S. Farinon, M. Greco, M. Modica, R. Marabotto, R. Penco, M. Razeti, and D. Nardelli, *Supercond. Sci. Technol.* **19**, S126 (2006).
5. J. Bascuñán, H. Lee, E. S. Bobrov, S. Hahn, Y. Iwasa, M. Tomsic, and M. Rindfleisch, *IEEE trans. Appl. Supercond.* **16**, 1427 (2006).
6. D. Larbalestier, A. Gurevich, D.M. Feldmann, and A. Polyanskii, *Nature* **414**, 368 (2001).
7. P. Mikheenko, E. Martínez, A. Bevan, J. S. Abell, and J. L. MacManus-Driscoll, *Supercond. Sci. Technol.* **20**, S264 (2007).
8. A. Yamamoto, J. Shimoyama, S. Ueda, Y. Katsura, S. Horii, and K. Kishio, *Supercond. Sci. Technol.* **18**, 116 (2005).
9. B. -H. Jun, N. K. Kim, K. S. Tan, and C. -J. Kim, *J. Alloys Compd.* **492**, 446 (2010).
10. B. -H. Jun, S. D. Park, and C. -J. Kim, *J. Alloys Compd.* **535**, 27 (2012).
11. G. K. Williamson, and W. H. Hall, *Acta Metall.* **1**, 22 (1953).